Адсорбция на границе «раствор-газ». ПАВ и ПНАВ

- *План.*
- 1. Адсорбция на границе «раствор-газ».
- 2.ПАВ и ПНАВ.

- На границе между раствором и газом σ раствора всегда отличается от σ растворителя. Различные вещества, растворяясь в одной и той же жидкости, могут либо понижать, либо повышать её поверхностное натяжение. Изучение сущности этого явления показало, что концентрация растворённого вещества в поверхностном слое жидкости и внутри неё неодинаковы. Есть вещества, которые адсорбируются из раствора и накапливаются в поверхностном слое, понижая поверхностное натяжение. Другие вещества стремятся уйти с поверхности жидкости вглубь, незначительно повышая поверхностное натяжение.

- Следовательно, существует определённая зависимость между изменением поверхностного натяжения и адсорбцией на границе раствор – газ. Для разбавленных растворов она подчиняется уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$$

- Из уравнения Гиббса вытекает, что только в том случае, если поверхностное натяжение σ уменьшится с увеличением концентрации С, т.е. если $\Delta\sigma / \Delta C < 0$, концентрация вещества в поверхностном слое будет больше, чем во всём объёме, и $\Gamma > 0$. Если же σ увеличивается с увеличением С, т.е. $\Delta\sigma/\Delta C > 0$, то $\Gamma < 0$, что приводит к понижению концентрации в поверхностном слое по сравнению с концентрацией во всём объёме.

- Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – поверхностно-неактивными (ПНАВ).

Строение ПАВ

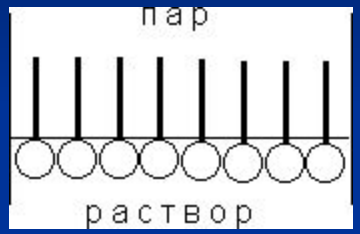
- Как правило, ПАВ — органические соединения, имеющие *амфифильное строение*, то есть их молекулы имеют в своём составе полярную часть, гидрофильный компонент (функциональные группы -OH, -COOH, -O- и т. п.) и неполярную (углеводородную) часть, гидрофобный компонент. Примером ПАВ могут служить обычное мыло (смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот — олеата, стеарата натрия и т. п.) и СМС (синтетические моющие средства), а также спирты, карбоновые кислоты, амины

- Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т.е. того, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора.

- С ростом концентрации поверхностная активность ПАВ уменьшается. Поэтому поверхностную активность вещества обычно определяют при бесконечно малой концентрации раствора; в этом случае её величина зависит только от природы ПАВ и растворителя.

- Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, **Траубе и Дюкло** установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ следующее эмпирическое правило:
- **В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3 – 3,5 раза.**

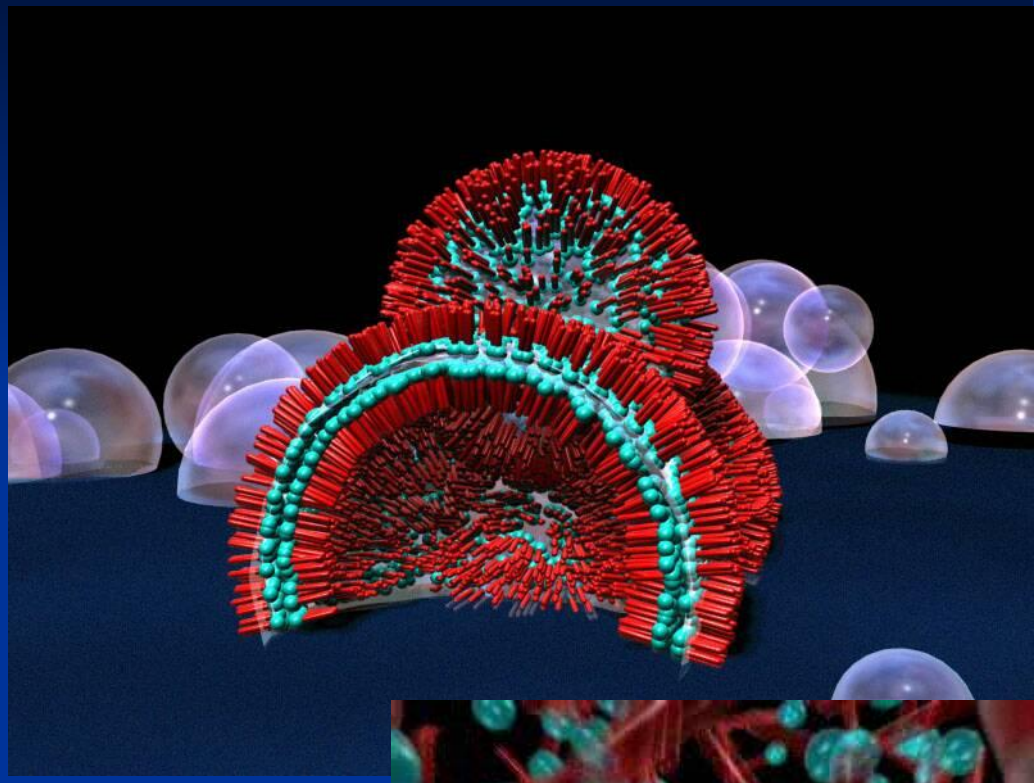
- Рис. 1. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

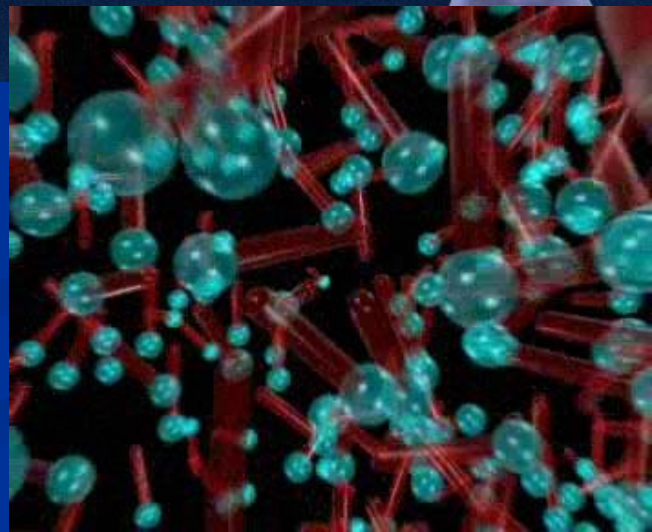


- Для адсорбции из водных растворов большое значение имеет наличие у молекул растворённого вещества полярных (гидрофильных, т.е. любящих воду) и неполярных (гидрофобных, т.е. боящихся воды) групп.

Механизм действия ПАВ.

- *Гидрофобный «хвостик» связывается с частицами грязи. Гидрофильная «головка» цепляется за воду, уменьшая ее поверхностное натяжение, тем самым, помогая воде лучше смачивать отмываемую поверхность и отрывать частицы загрязнений.*





- Молекулы большинства ПАВ обладают дифильным строением, т.е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеводородный радикал. Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости).

- При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис. 1). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции Г; при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

- Поверхностная активность, а, следовательно, адсорбируемость вещества зависит от природы полярной группы, строения молекулы и длины углеводородной цепи.
- На поверхности раздела фаз дифильные молекулы поверхностно-активных веществ ориентируются, причём их полярные группы обращены к более полярной, а неполярные – к менее полярной фазе. Так, например, если в воде растворить мыло, то неполярный углеводородный радикал будет находиться в воздухе, а полярная часть COONa – в воде. В бензоле, являющемся неполярной жидкостью, ориентация молекул мыла будет противоположной: к бензолу будет обращён радикал, а полярная группа COONa будет «вытолкнута» в воздух.

- Адсорбция поверхностно – активных веществ на поверхности жидкостей облегчает вспенивание и эмульгирование, повышает прочность пены, устойчивость эмульсий и т.д.